

(54) NOVEL PHENOLIC COMPOUND

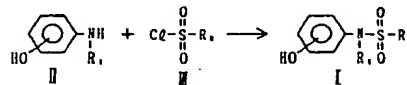
(11) 2-145560 (A) (43) 5.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-299143 (22) 25.11.1988
 (71) KAO CORP (72) TADASHI NAKAMURA(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C311/08, B41M5/155, B41M5/30, C07C311/21, C07C311/29

NEW MATERIAL: The compound of formula I (R_1 is H or 1-4C alkyl; R_2 is 2-12C alkyl or aryl).

EXAMPLE: [N-(4-hydroxyphenyl)-butane sulfonamide.

USE: A color-developing agent to be used in heat-sensitive recording material or pressure-sensitive recording material in combination with a leuco dye.

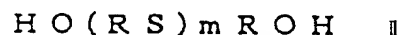
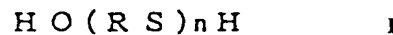
PREPARATION: The compound of formula I can be produced e.g., according to the reaction formula by reacting an aminophenol compound of formula II (e.g., p-aminophenol or p-methylaminophenol) with a sulfonic acid halide compound of formula III (e.g., ethanesulfonyl chloride) usually in the presence of a solvent (e.g., THF or dioxane).

**(54) PRODUCTION OF POLYTHIOALKYLENE DIMERCAPTANS**

(11) 2-145561 (A) (43) 5.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-298960 (22) 26.11.1988
 (71) NISSO YUKA KOGYO K.K.(2) (72) KIMIO WATABE(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C321/14, C07C319/02, C07C319/20//C08G75/04

PURPOSE: To produce the subject substance in high efficiency and to regenerate and reuse thiourea used as a starting compound by reacting a hydroxylated thioalkylene compound with thiourea and a mineral acid and decomposing the resultant thiuronium salt with ammonium hydrogen sulfide, etc.

CONSTITUTION: The objective compound of formula III or IV is produced by reacting a compound of formula I or II (R is 2-3C alkylene; n is 1-3; m is 1-2) with thiourea and a mineral acid at 50-100°C preferably in an aqueous medium and decomposing the resultant thiuronium salt with at least one kind of decomposition agent selected from ammonium hydrogen sulfide, ammonium salt, alkali metal hydrogen sulfide and hydrogen sulfide and ammonium at 20-100°C. A large amount of regenerated thiourea existing in the aqueous layer after the reaction is reused as the raw material. The amount of the ammonium salt component in the decomposition agent is 0.05-1.5mol per 1mol of the thiuronium salt terminal.

**(54) NOVEL DISUBSTITUTED 2-PROPANOL COMPOUND AND ITS USE**

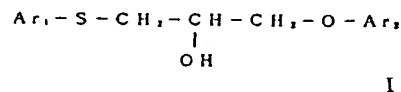
(11) 2-145562 (A) (43) 5.6.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-299029 (22) 26.11.1988
 (71) KAO CORP (72) TADASHI NAKAMURA(3)
 (51) Int. Cl.⁵. C07C323/12, B41M5/26

NEW MATERIAL: The compound of formula [Ar₁ and Ar₂ are (substituted) phenyl or naphthyl].

EXAMPLE: 1-Phenylthio-3-(4-methylphenoxy)-propan-2-ol.

USE: A heat-sensitive recording material having excellent color-developing property and stability.

PREPARATION: The compound of formula I can be produced by reacting a compound of formula II with a compound of formula III in a solvent (e.g., ketone, chlorine-containing compound, ether, ester or alcohol) preferably in the presence of a basic catalyst (e.g., pyridine or NaOH).



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-145560

⑬ Int. Cl.⁸

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月5日

C 07 C 311/08
B 41 M 5/155
6/30
C 07 C 311/21
311/29

5 0 3

8217-4H

8217-4H

8217-4H

7915-2H

6956-2H

B 41 M 5/12 1 0 8
5/18 1 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 新規なフェノール系化合物

⑯ 特 願 昭63-299143

⑰ 出 願 昭63(1988)11月25日

| | | | |
|---------|-------------|-----|-----------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 中 村 | 正 | 和歌山県和歌山市西浜1130 |
| ⑱ 発 明 者 | 中 村 | 浩 一 | 和歌山県和歌山市舟津町2丁目11-3 |
| ⑱ 発 明 者 | 柳 | 秀 樹 | 栃木県芳賀郡市貝町大字市塙4599-1 |
| ⑱ 発 明 者 | 山 崎 | 晴 正 | 和歌山県和歌山市松ヶ丘1丁目7-19 |
| ⑰ 出 願 人 | 花 王 株 式 会 社 | | 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| ⑱ 代 理 人 | 弁 理 士 青 山 葆 | | 外 2 名 |

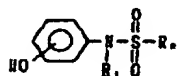
明 細 書

1. 発明の名称

新規なフェノール系化合物

2. 特許請求の範囲

1. 一般式



(1)

[式中、R₁は水素原子又は炭素数1~4個を有し、置換されていてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、R₂は、炭素数2~12個を有し、置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアリール基のいずれかを表す。]で表されるフェノール系化合物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は感熱記録材料または感圧記録材料においてロイコ染料と組合せて使用される顔色剤として有用な新規フェノール系化合物に関するものである。

(従来の技術およびその課題)

感熱あるいは感圧記録材料は現像、定着等の煩雑な処理を施すことなく、比較的簡単な装置で短時間に記録ができ、騒音の発生がなく、比較的安価である等の利点を有し、コンピューターのアウトプット、電卓等のプリンター、医療計測用のレコーダー、ファクシミリ、自動券売機、ラベル分野、複写機等において広く用いられている。

これらの記録方式の基本原理は、電子供与性の無色染料と電子受容性化合物とが化学的に接触することにより染料が有色体に変化することにあると言われており、上記化学的な接触を熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することあるいは鉛筆等で押圧することにより行わせる。

上述の電子受容性化合物(一般に顔色剤と呼ばれる)としてはフェノール性OH基をもつ化合物が種々提案されている(例えば、特公昭40-9309号公報、特公昭43-4160号公報、特公昭45-14039号公報、特公昭51-29830号公報、特開昭56-144193号公報

等)。通常ビスフェノール系化合物や4-ヒドロキシ安息香酸エステル類等が実用に供されているが、これら以外にも数多くの化合物が提案されている。(紙パルプ技術タイムス30巻6号p33、7号p56、8号p40、10号p48、11号p50、12号p53、13号p8(1987)、31巻1号p58、2号p1(1988)。)

これら顔色剤の望ましい特性として、

(1)電子供与性無色染料と反応して高濃度に発色像を与える。

(2)発色像が安定であり、経時、湿気、光等による退色が少ない。

(3)水溶性が少ない。

(4)昇華性がない。

(5)工業的に製造が容易で、高収率・高純度で、比較的安価に得られる。

等が挙げられるが、上述のような従来の材料では、例えば熱応答性が低く、高速記録の際に充分な発色濃度が得られなかったり、記録後に発色像の濃度が経時的に低下したり、いわゆる粉吹きと呼ば

れる白色粉末状物の表面析出が生じる等の問題があった。

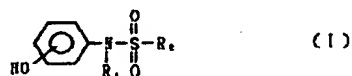
(発明の目的)

本発明の目的は、上記のような問題点を解決し、電子供与性無色染料と組み合わせて使用した時、発色感度が大きく、かつ、発色後の発色像の耐環境性、安定性に優れ、合成容易な新規フェノール系化合物を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、感熱または感圧記録材料、特に感熱記録材料において好適な記録材料を得るについて、電子受容性化合物として特定のスルホンアミド構造を有するフェノール系化合物が有効であることを見出し本発明に至った。

即ち、本発明は式



(式中、R₁は水素原子又は炭素数1~4個を有

し、置換されていてもよい直鎖もしくは分岐のアルキル基を表し、R₂は、炭素数2~12個を有し、置換されていてもよい、直鎖もしくは分岐のアルキル基又はアリール基のいずれかを表す。)で表される新規なフェノール系化合物を提供するものである。

以下に、式(1)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

即ち、

N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-エタンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロパンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

N-(3-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド

N-(3-ヒドロキシフェニル)-ヘキサンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ベンゼンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン
スルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-トルエンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-トルエンスルホンアミド

N-ブチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-トルエンスルホンアミド

N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン
スルホンアミド

N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-
p-トルエンスルホンアミド

N-エチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-
p-トルエンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベ
ンゼンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-エチルベンゼンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
m-エチルベンゼンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
m-エトキシベンゼンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トリフル
オロメトキシベンゼンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
m-トリフルオロメトキシベンゼンスルホン
アミド

N-メチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-
p-トリフルオロメトキシベンゼンスルホン
アミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-ヘキシル
オキシベンゼンスルホンアミド

N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-ヘキシル
オキシベンゼンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-アセトキ
シベンゼンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-アセトキシベンゼンスルホンアミド

等である。

本発明のフェノール系化合物の合成法は特に

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-エチルベンゼンスルホンアミド

N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベ
ンゼンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-イソプロピルベンゼンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシ
ベンゼンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-メトキシベンゼンスルホンアミド

N-エチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
m-メトキシベンゼンスルホンアミド

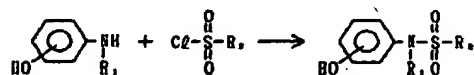
N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシ
ベンゼンスルホンアミド

N-エチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-
p-メトキシベンゼンスルホンアミド

N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エトキシ
ベンゼンスルホンアミド

N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-
p-エトキシベンゼンスルホンアミド

限定されるものではなく、例えば通常のスルフォ
ンアミド化反応により、アミノフェノール化合物
(又はその塩)とスルホン酸ハライド化合物とから
得ることができる。例えば次式の如くである。



[式中、R₁およびR₂は前記と同意義。]

上記原料であるアミノフェノール化合物としては、
例えばp-アミノフェノール、p-メチルアミノフェ
ノール、p-エチルアミノフェノール、p-トリフ
ルオロメチルアミノフェノール、p-ブチルアミ
ノフェノール、m-アミノフェノール、m-メチル
アミノフェノール、m-エチルアミノフェノール、
m-ブチルアミノフェノール等が挙げられ、これ
らの塩酸塩、硫酸塩等の塩も使用することができ
る。

また、もう一方の原料であるスルホン酸ハラ
イド化合物としては、エタンスルホン酸クロラ
イド、2-プロパンスルホン酸クロライド、1

ーブタンスルホン酸クロライド、1-ヘキサンスルホン酸クロライド、ベンゼンスルホン酸クロライド、*m*-クロロベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-クロロベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-トルエンスルホン酸クロライド、*p*-エチルベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-イソプロピルベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-メトキシベンゼンスルホン酸クロライド、*m*-メトキシベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-エトキシベンゼンスルホン酸クロライド、*m*-エトキシベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-トリフルオロメトキシベンゼンスルホン酸クロライド、*m*-トリフルオロメトキシベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-ヘキシルオキシベンゼンスルホン酸クロライド、*p*-アセトキシベンゼンスルホン酸クロライド、1-ナフタレンスルホン酸クロライド等の塩化物、あるいはこれらに対応する臭化物もしくはフッ化物が挙げられる。

反応は通常溶媒の存在下に行なわれる。使用し

[N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド]

p-アミノフェノール 32.74g(0.3モル)をテトラヒドロフラン150mlに溶解し、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、1-ブタンスルホン酸クロライド 23.49g(0.15モル)の塩化メチレン(150ml)溶液を10分間で滴下した。次にピリジン 24.92g(0.315モル)を5分間で滴下し、更に1-ブタンスルホン酸クロライド 23.96g(0.153モル)の塩化メチレン(150ml)溶液を、10分間で滴下し、1時間室温で攪拌を続けた後、昇温して1時間還流させた。冷却後、沈殿物を濾別し、濾液を順次5%塩酸、水、続いて飽和食塩水で洗浄し、乾燥後、溶媒を留去して、白色粉末 55.5gを得た(収率 81%)。

これは分析の結果ほぼ純粋なN-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミドであった。

更にトルエンから再結晶により精製し、融点を求めたところ 89℃であった。

得る溶媒は反応試薬を溶解し得るものであり、例えば、テトロヒドロフラン、ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトン、塩化メチレン、クロロホルム等の有機溶媒の他、場合によっては水系溶媒も用いることができる。

反応は室温から溶媒の還流温度までの範囲で適宜行うことができ、通常1~5時間でほぼ終結する。反応は無触媒でも行い得るが、必要に応じ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムあるいはピリジン等の塩基性触媒を用いることができる。

反応終了後、通常の後処理をして粗生成物を得、これを適当な溶媒から再結晶により精製物を得る。

反応生成物は電子供与性染料の顔色剤として発色感度が高い。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中に示す部及び%はすべて重量基準である。

合成例 1

合成例 2

[N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-トルエンスルホンアミド]

p-メチルアミノフェノール硫酸塩 51.66g(0.15モル)とピリジン 24.2g(0.306モル)をテトラヒドロフラン150mlに溶解し、窒素雰囲気中、室温で攪拌下、*p*-トルエンスルホン酸クロライド 28.6g(0.15モル)の塩化メチレン(100ml)溶液を、10分間で滴下した。次にピリジン 24.92g(0.315モル)を5分間で滴下し、更に*p*-トルエンスルホン酸クロライド 30.03g(0.157モル)の塩化メチレン(100ml)溶液を10分間かけて滴下し、1時間室温で攪拌した後、昇温して2時間還流させた。冷却後、沈殿物を濾別し、濾液を水、続いて5%塩酸、飽和重碳酸ナトリウム水で洗浄し、乾燥後溶媒を留去して白色粉末 73.3gを得た(収率 88%)。

これは分析の結果、目的とするN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-*p*-トルエンスル

フォンアミドであった。

トルエンから再結晶により精製し、融点を求めたところ138℃であった。

合成例3

(N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルフォンアミド)

p-メチルアミノフェノール硫酸塩34.44g(0.1モル)と水酸化ナトリウム8.0g(0.2モル)をテトラヒドロフラン500mlに加え、窒素雰囲気中、室温で4時間撹拌した。この混合物にエタンスルフォン酸クロライド25.71g(0.2モル)のテトラヒドロフラン(25ml)溶液を、10分間で滴下した。滴下終了後2時間室温で撹拌した後、一晩放置した。沈殿物を濾別し、濾液を水、続いて5%塩酸、飽和重炭酸ナトリウム水で洗浄し、乾燥後溶媒を留去して白色粉末36.6gを得た(収率85%)。

これは分析の結果、目的とするN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタンスルフォンアミドであった。

求めたところ119℃であった。

合成例5

(N-エチル-N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルフォンアミド)

m-エチルアミノフェノール18.58g(0.135モル)をテトラヒドロフラン100mlと塩化メチレン100mlの混合溶媒に溶解し、窒素雰囲気中、室温で撹拌下、p-メトキシベンゼンスルフォン酸クロライド13.95g(0.068モル)の塩化メチレン(50ml)溶液を5分間で滴下した。次にピリジン21.62g(0.273モル)を5分間で滴下し、更にp-メトキシベンゼンスルフォン酸クロライド14.60g(0.071モル)の塩化メチレン(50ml)溶液を、5分間で滴下し、1時間室温で撹拌を続けた後、昇温して9時間還流させた。冷却後、沈殿物を濾別し、濾液を順次5%塩酸、水、続いて飽和食塩水で洗浄し、乾燥後、溶媒を留去して、白色粉末43.7gを得た(収率78%)。

これは分析の結果ほぼ純粋なN-エチル-N-

トルエンから再結晶により精製し、融点を求めたところ87℃であった。

合成例4

(N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルフォンアミド)

p-メチルアミノフェノール硫酸塩34.44g(0.1モル)とピリジン39.55g(0.5モル)を塩化メチレン200mlに加え、窒素雰囲気中、室温で撹拌下、p-エチルベンゼンスルフォン酸クロライド41.75g(0.204モル)の塩化メチレン(100ml)溶液を10分間で滴下した。1時間室温で撹拌した後、昇温して2時間還流させた。冷却後、沈殿物を濾別し、濾液を順次5%塩酸、水、続いて飽和重炭酸ナトリウム水で洗浄し、乾燥後、溶媒を留去して、白色粉末45.5gを得た(収率78%)。

これは分析の結果ほぼ純粋なN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼンスルフォンアミドであった。

更にトルエンから再結晶により精製し、融点を

(3-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼンスルフォンアミドであった。


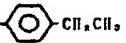

更にトルエンから再結晶により精製し、融点を求めたところ97℃であった。

合成例6~15





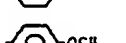

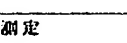
合成例1~5に準じて合成を行った。

以上、得られた目的化合物の諸物性データを第1表及び第2表にまとめた。

第1表 合成例1~15の化合物の諸データ

| 合成例 | -R ₁ | -R ₂ | -OH基 の位置 | 収率 (%) | 融点 (℃) | 分子 量 | 元素分析 (重量%) | | | | 実測値 (計算値) | | | | IR ¹⁾ cm ⁻¹ | | |
|-----|----------------------------------|---|-------------|-----------|-----------|---------|------------------|----------------|----------------|------------------|--------------|--|--|--|--------------------------------------|------|-------|
| | | | | | | | C | H | N | S | | | | | O-H | N-H | O=S=O |
| 1 | -H | -(CH ₂) ₅ CH ₃ | バラ | 81 | 89 | 229 | 52.39 (52.38) | 6.88 (6.59) | 6.23 (6.11) | 14.24 (13.98) | | | | | 3400 | 3270 | 1320 |
| 2 | -CH ₃ |  CH ₃ | バラ | 88 | 138 | 277 | 60.35 (60.63) | 5.41 (5.45) | 5.07 (5.05) | 11.48 (11.56) | | | | | 3440 | - | 1340 |
| 3 | -CH ₃ | -CH ₂ CH ₃ | バラ | 85 | 87 | 215 | 50.14 (50.21) | 6.13 (6.09) | 6.38 (6.51) | 14.84 (14.90) | | | | | 3410 | - | 1340 |
| 4 | -CH ₃ |  CH ₂ CH ₃ | バラ | 78 | 119 | 291 | 61.62 (61.83) | 5.89 (5.88) | 4.60 (4.81) | 10.78 (11.01) | | | | | 3420 | - | 1335 |
| 5 | -CH ₂ CH ₃ |  OCH ₃ | メタ | 78 | 97 | 307 | 58.62 (58.62) | 5.60 (5.57) | 4.48 (4.56) | 10.46 (10.43) | | | | | 3500 | - | 1340 |
| 6 | -H | -CH ₂ CH ₃ | バラ | 89 | 114 | 201 | 47.50 (47.75) | 5.23 (5.51) | 6.99 (6.96) | 16.21 (15.92) | | | | | 3420 | 3270 | 1320 |
| 7 | -H | -(CH ₂) ₅ CH ₃ | メタ | 80 | 92 | 229 | 52.51 (52.38) | 6.78 (6.59) | 6.05 (6.11) | 13.95 (13.98) | | | | | 3370 | 3250 | 1340 |
| 8 | -CH ₃ | -(CH ₂) ₅ CH ₃ | バラ | 77 | 122 | 243 | 54.17 (54.30) | 7.25 (7.04) | 5.76 (5.76) | 12.92 (12.18) | | | | | 3370 | - | 1325 |

第1表 (つづき) 合成例1~15の化合物の諸データ

| 合成例 | -R ₁ | -R ₂ | -OH基 の位置 | 収率 (%) | 融点 (℃) | 分子 量 | 元素分析 (重量%) | | | | 実測値 (計算値) | | | | IR ¹⁾ cm ⁻¹ | | |
|-----|----------------------------------|---|-------------|-----------|-----------|---------|------------------|----------------|----------------|------------------|--------------|--|--|--|--------------------------------------|------|-------|
| | | | | | | | C | H | N | S | | | | | O-H | N-H | O=S=O |
| 9 | -H |  CN | バラ | 83 | 144 | 263 | 59.41 (59.30) | 5.00 (4.98) | 5.62 (5.32) | 12.39 (12.18) | | | | | 3400 | 3280 | 1350 |
| 10 | -H |  CN | メタ | 91 | 158 | 263 | 59.22 (59.30) | 5.05 (4.98) | 5.52 (5.32) | 12.15 (12.18) | | | | | 3400 | 3230 | 1340 |
| 11 | -CH ₂ CH ₃ |  CN | メタ | 78 | 105 | 291 | 61.80 (61.83) | 5.87 (5.88) | 4.66 (4.81) | 10.85 (11.01) | | | | | 3440 | - | 1335 |
| 12 | -H |  CH ₂ CH ₃ | バラ | 75 | 128 | 277 | 60.68 (60.63) | 5.45 (5.45) | 4.99 (5.05) | 11.49 (11.56) | | | | | 3510 | 3280 | 1330 |
| 13 | -H |  CH ₂ CH ₃ | メタ | 86 | 141 | 277 | 60.63 (60.63) | 5.33 (5.45) | 5.34 (5.05) | 11.50 (11.56) | | | | | 3450 | 3270 | 1350 |
| 14 | -CH ₃ |  OCH ₃ | バラ | 88 | 108 | 293 | 57.22 (57.32) | 5.00 (5.15) | 4.93 (4.77) | 11.09 (10.93) | | | | | 3470 | - | 1335 |
| 15 | -H |  OCOCH ₃ | バラ | 88 | 182 | 307 | 54.79 (54.72) | 4.19 (4.26) | 4.32 (4.56) | 10.71 (10.43) | | | | | 3430 | 3160 | 1325 |

1) KBr法にて測定

第2表 合成例1~15の化合物の¹H-NMRスペクトルデータ¹⁾

| 合成例 | 測定溶媒 | ¹ H-NMR |
|-----|---------------------|--|
| 1 | DMSO-d ₆ | 0.83(t, 3H) 1.25-1.85(m, 4H) 2.95(t, 2H) 3.29(s, 1H) 6.6-7.15(m, 4H) 9.24(s, 1H) |
| 2 | DMSO-d ₆ | 2.41(s, 3H) 3.07(s, 3H) 6.55-6.95(m, 4H) 7.25-7.45(m, 4H) |
| 3 | DMSO-d ₆ | 1.27(t, 3H) 3.13(q, 2H) 3.25(s, 3H) 6.7-7.4(m, 4H) 9.68(s, 1H) |
| 4 | CDCl ₃ | 1.28(t, 3H) 2.77(q, 2H) 6.01(s, 1H) 6.65-7.1(m, 4H) 7.25-7.7(m, 4H) |
| 5 | CDCl ₃ | 1.08(t, 3H) 3.59(q, 2H) 6.12(s, 1H) 6.45-7.75(m, 8H) |
| 6 | DMSO-d ₆ | 1.22(t, 3H) 2.98(q, 2H) 6.65-7.25(m, 8H) 9.37(s, 1H) |
| 7 | DMSO-d ₆ | 0.84(t, 3H) 1.2-1.9(m, 2H) 3.09(t, 2H) 6.7-7.25(m, 4H) 9.56(s, 1H) |
| 8 | DMSO-d ₆ | 0.88(t, 3H) 1.2-1.7(m, 4H) 3.08(s, 3H) 3.18(t, 2H) 6.65-7.8(m, 4H) 10.08(s, 1H) |
| 9 | DMSO-d ₆ | 2.37(s, 3H) 6.5-7.0(m, 4H) 7.2-7.7(m, 4H) 9.67(s, 1H) |
| 10 | CD ₃ OD | 2.43(s, 3H) 6.4-7.05(m, 4H) 7.25-7.85(m, 4H) |
| 11 | CDCl ₃ | 1.09(t, 3H) 2.47(s, 3H) 3.62(q, 2H) 6.16(s, 1H) 6.5-7.15(m, 4H) 7.2-7.75(m, 4H) |
| 12 | DMSO-d ₆ | 1.19(t, 3H) 2.68(q, 2H) 6.55-7.05(m, 4H) 7.2-7.7(m, 4H) 9.53(s, 1H) |
| 13 | DMSO-d ₆ | 1.18(t, 3H) 2.69(q, 3H) 6.35-7.85(m, 8H) |
| 14 | CDCl ₃ | 3.18(s, 3H) 3.91(s, 3H) 6.13(s, 1H) 6.7-7.7(m, 8H) |
| 15 | DMSO-d ₆ | 2.31(s, 3H) 3.28(s, 1H) 6.5-7.0(m, 4H) 7.2-7.8(m, 4H) 9.58(s, 1H) |

1) 吸収値はTMS基準のδ(ppm)値。

以下、応用例として本発明の化合物を電子供与性染料(3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン)と組合わせて感熱記録材料として用いた例を示す。

応用例 1

(A液) 3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 10部

10%ポリビニルアルコール水溶液 20部

(B液) 合成例1で得られたN-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタンスルホンアミド 10部

炭酸カルシウム 10部

10%ポリビニルアルコール水溶液 10部

A液及びB液をそれぞれ別々に平均粒径3μ以下になるまでサンドミルで微粒化し、次にA液1部、B液3部を混合して塗工液を調製した。この塗工液を坪量50g/m²の市販上質紙に塗工(塗工量:固形分6g/m²)し、乾燥後スーパーカレンダにて平滑処理を施し、感熱記録材料を得た。

応用例 2

スルホンアミドとして、合成例2で得られたN-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエンスルホンアミドを用いる以外は、応用例1と同様にして感熱記録材料を得た。

応用例 3~10

スルホンアミドとして、第3表に示した化合物を用いる以外は、応用例1と同様にして感熱記録材料を得た。

第3表

| 応用例 | スルホンアミド |
|-----|--|
| 3 | N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-エチルベンゼン スルホンアミド (合成例4) |
| 4 | N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-メトキシベンゼン スルホンアミド (合成例14) |
| 5 | N-(4-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン スルホンアミド (合成例9) |
| 6 | N-(3-ヒドロキシフェニル)-p-トルエン スルホンアミド (合成例10) |
| 7 | N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン スルホンアミド (合成例3) |
| 8 | N-(4-ヒドロキシフェニル)-エタン スルホンアミド (合成例6) |
| 9 | N-メチル-N-(4-ヒドロキシフェニル)-ブタン スルホンアミド (合成例8) |
| 10 | N-(3-ヒドロキシフェニル)-ブタン スルホンアミド (合成例7) |

以上の各例で得られた感熱記録材料について、
以下のようにして発色感度及び発色像安定性の評

価を行った。結果を第4表に示す。

(評価方法)

①発色感度

大倉電機(株)製、動的発色試験装置を用い、印字エネルギー0.45mJ/dotにて発色させ、その発色濃度をマクベスRD-918型濃度計(マクベス社製)で測定した。

②発色像安定性

①で調製した発色サンプルを室内(25℃、60%RH)に1か月放置した後、再度、発色濃度を測定し、その濃度の保持率を算出した。

表4表

| | 発色感度 (発色濃度) | 発色像安定性 (濃度保持率) |
|------|----------------|-------------------|
| 応用例1 | 1.46 | 95.3% |
| 2 | 1.38 | 97.9 |
| 3 | 1.45 | 97.0 |
| 4 | 1.48 | 96.8 |
| 5 | 1.34 | 97.6 |
| 6 | 1.35 | 98.2 |
| 7 | 1.46 | 94.8 |
| 8 | 1.43 | 97.2 |
| 9 | 1.49 | 95.1 |
| 10 | 1.47 | 95.8 |

第4表からも明らかなように、本発明のフェノール系化合物を用いた感熱記録材料は、0.45mJ/dotという低印字エネルギーにもかかわらず、非常に優れた発色感度を示し、かつ発色像の安定性も良好であった。

従って、本発明のフェノール系化合物は感熱記録材料として種々の分野に応用することができる。